

特開平4-305076

(43) 公開日 平成4年(1992)10月28日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 4 Z	7202-4G		
B 2 8 B 1/00		F 9152-4G		
3/26		A 7224-4G		
C 0 4 B 35/16		A 8924-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-93091	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月29日	(72) 発明者	笠井 義幸 名古屋市瑞穂区竹田町三丁目15番地
		(72) 発明者	熊澤 和彦 名古屋市瑞穂区岳見町一丁目34番地
		(72) 発明者	浜中 俊行 三重県鈴鹿市南若松町682-1番地
		(72) 発明者	伊藤 鋭一 愛知県春日井市小野町一丁目77番地 丈栄 ハイツ301号
		(74) 代理人	弁理士 中島 三千雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 コージェライト質ハニカム構造体の製造法

(57) 【要約】

【目的】 所定の気孔率乃至は吸水率等の材料特性を有するコージェライト質ハニカム構造体を安定して得ることの出来る手法を提供し、またコージェライト質ハニカム構造体における吸水率等の材料特性を有利に制御し得る手法を提供すること。

【構成】 化学組成が SiO_2 : 45~55重量%, Al_2O_3 : 32~40重量%, MgO : 12~15重量%となるように、タルク、カオリン、仮焼カオリン及びアルミナを主原料として用いて調製したコージェライト原料パッチより、所定のハニカム構造体を押出成形し、更に焼成することにより、目的とするコージェライト質のハニカム構造体を製造するに際して、前記タルクとして、 CaO の含有量が0.4重量%以下で、結晶子の大きさが $10\mu\text{m}$ 以下のタルク材料の粉末と、 CaO の含有量が0.4重量%以下で、結晶子の大きさが $30\mu\text{m}$ 以上のタルク材料の粉末とを組み合わせ用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学組成が SiO_2 : 45~55重量%, Al_2O_3 : 32~40重量%, MgO : 12~15重量%となるように、タルク、カオリン、仮焼カオリン及びアルミナを主原料として用いて調製したコーゼライト原料バッチより、所定のハニカム構造体を押出成形し、更に焼成することにより、目的とするコーゼライト質のハニカム構造体を製造するに際して、前記タルクとして、 CaO の含有量が0.4重量%以下で、結晶子の大きさが $10\mu\text{m}$ 以下のタルク材料の粉末と、 CaO の含有量が0.4重量%以下で、結晶子の大きさが $30\mu\text{m}$ 以上のタルク材料の粉末とを組み合わせ用いたことを特徴とするコーゼライト質ハニカム構造体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、コーゼライト質ハニカム構造体の製造法に係り、特に得られるコーゼライト質ハニカム構造体の材料特性を有利に制御し得る技術に関するものである。

【0002】

【背景技術】従来から、タルク、カオリン、仮焼カオリン及びアルミナを主原料として用いて、それらをコーゼライト化学組成を与えるように調合することにより、コーゼライト原料バッチを調製し、そしてそのような原料バッチより、所定のハニカム構造体を押出成形し、更にその押出成形物を焼成することによって、目的とするコーゼライト質のハニカム構造体を製造することが知られているが、そのようなハニカム構造体は、耐熱性を有すると共に、広い温度範囲に亘って低い熱膨張係数を有するものであるところから、各種の用途に、その利用が図られ、特に各種排ガス中の炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を浄化させる装置、中でも、自動車排ガス浄化装置に用いられるハニカム状触媒担体材料として、実用化されるに至っている。

【0003】ところで、このようなコーゼライト質のハニカム構造体において、その材料特性としては、用途に応じて種々なるものが要請されることとなるが、代表的には、ハニカム構造体の壁部の気孔率乃至は吸水率、またそのようなハニカム構造体の熱膨張率（熱膨張係数）、耐熱衝撃性や焼成収縮率等が重要と考えられており、中でも、気孔率乃至は吸水率は、自動車排ガス浄化装置におけるハニカム触媒担体としての用途において、重要な材料特性の一つであることが認められている。蓋し、ハニカム構造体の気孔率乃至は吸水率は、その壁部に存在する細孔の分布状態、換言すれば多孔構造の状態に依存するものであるが、そのような多孔構造は、排ガス浄化触媒物質や触媒活性物質の担持において、大きな影響をもたらす、それ故に、触媒活性を制御するうえにおいて、かかる多孔構造、ひいては気孔率乃至は吸水率を制御する必要があるからである。

【0004】このため、コーゼライト質ハニカム構造体の多孔構造を改善すべく、従来から、種々なる検討がなされてきており、例えば特開昭53-82822号公報においては、タルク、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等のマグネシア源原料の粒度を制御することにより、得られるコーゼライト質ハニカム構造体の熱膨張係数を制御し、またそのようなハニカム構造体における細孔径を制御し得ることが明らかにされ、特にそのようなマグネシア源原料の粒度が粗くなると、その粒度に対応して、ハニカム構造体の細孔径が大きくなることが明らかにされている。

【0005】しかしながら、コーゼライト質ハニカム構造体を製造するに際しては、各種の天然原料が配合・使用されることとなり、マグネシア源原料にあっても、タルクにて代表される天然原料が用いられることとなるところから、前記した従来の粒度調整によるコーゼライトセラミック体の細孔径や熱膨張係数等の特性の制御思想に従って、コーゼライト原料バッチにおけるタルク等のマグネシア源原料の粒度調整を行なっても、それだけでは、目的とする細孔径の多孔構造、ひいては所望の気孔率乃至は吸水率等の材料特性を有するコーゼライト質ハニカム構造体を再現性良く得ることが出来ない場合のあることが、本発明者等の更なる研究によって明らかとなったのである。即ち、タルクの如きマグネシア源原料の粒度を同一にしても、同様な気孔率乃至は吸水率、熱膨張特性等を有するコーゼライト質ハニカム構造体を安定して再現することが出来ない場合があることが、明らかとなったのである。

【0006】【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その課題とするところは、所定の気孔率乃至は吸水率等の材料特性を有するコーゼライト質ハニカム構造体を安定して得ることの出来る手法を提供することにある、またコーゼライト質ハニカム構造体における吸水率等の材料特性を有利に制御し得る手法を提供することにある。

【0007】

【解決手段】そして、本発明は、かかる課題を解決するために、化学組成が SiO_2 : 45~55重量%, Al_2O_3 : 32~40重量%, MgO : 12~15重量%となるように、タルク、カオリン、仮焼カオリン及びアルミナを主原料として用いて調製したコーゼライト原料バッチより、所定のハニカム構造体を押出成形し、更に焼成することにより、目的とするコーゼライト質のハニカム構造体を製造するに際して、前記タルクとして、 CaO の含有量が0.4重量%以下で、結晶子の大きさが $10\mu\text{m}$ 以下のタルク材料の粉末と、 CaO の含有量が0.4重量%以下で、結晶子の大きさが $30\mu\text{m}$ 以上のタルク材料の粉末とを組み合わせ用いたこと

を、その特徴とするものである。

【0008】

【具体的構成・作用】すなわち、かかる本発明は、本発明者等がコーゼライト質ハニカム構造体を与えるコーゼライト原料バッチを構成する各原料成分について種々検討した結果、そのような原料成分の一つたるタルクが、その生産地の如何によって、ハニカム構造体の吸水率に大きな影響をもたらしており、そしてそのようなタルク原料を与える天然のタルク材料における結晶子の大きさが、かかるコーゼライト質ハニカム構造体の吸水率乃至は気孔率等の材料特性に大きく関係している事実を見出したことに基づいて、完成されたものである。

【0009】ところで、本発明に従って、目的とするコーゼライト質のハニカム構造体を製造するに際しては、コーゼライトを生成せしめるべく、従来と同様な化学組成、即ち SiO_2 : 45~55重量%, Al_2O_3 : 32~40重量%, MgO : 12~15重量%の化学組成となるように、タルク、カオリン、仮焼カオリン及びアルミナを主原料として用いて、コーゼライト原料バッチが調合される。勿論、上記の主原料の他にも、よく知られているように、水酸化アルミニウム、シリカ、炭土等が必要に応じて適宜に調合され、コーゼライト原料バッチが調製されることは、言うまでもないところである。

【0010】本発明は、このようなコーゼライト原料バッチの調製に対して、前記した知見に基づき、そのタルク成分として、結晶子の大きさの異なった2種のタルクを組み合わせて使用するようにしたものであり、それによって得られるコーゼライト体の特性を有利に制御せしめ得るようにしたものである。即ち、本発明にあっては、結晶子の大きさが10 μm 以下の小さなタルク材料から得られる第一のタルク粉末と、結晶子大きさが30 μm 以上の大きなタルク材料から得られる第二のタルク粉末とを、目的とする特性に応じて、所定の割合において併用するものであり、そのような結晶子の大きさの異なる2種のタルク粉末は、その生産地に従って選択することが出来る。例えば、結晶子の大きさが10 μm 以下のタルク材料には、米国：モンタナ産やオーストラリア産のものが、また中国：遼寧省で産出されるタルク材料は、結晶子の大きさが著しく大きく、このため本発明においては、第二のタルク粉末を与える、結晶子の大きさが30 μm 以上のタルク材料として、有利に用いられ得るものである。

【0011】なお、これらタルク結晶子の大きさが異なる2種のタルク材料乃至はタルク粉末は、何れも、その CaO の含有量が0.4重量%以下であるものを用いる必要がある。蓋し、 CaO の含有量が、0.4重量%を越えるようになると、得られるコーゼライトセラミック体の熱膨張係数が著しく高くなり、また耐熱衝撃性も低下して、ハニカム構造体としては適さなくなるからで

ある。

【0012】また、このようなタルク結晶子の大きさが異なる2種のタルク材料の配合割合としては、制御されるべき特性値の如何によって、換言すればコーゼライト質ハニカム構造体の特性に応じて適宜に決定されることとなるが、一般に、結晶子の大きなタルク材料と結晶子の小さなタルクとは、重量基準にて1/99~99/1の広い範囲内の割合において、適宜に配合せしめられることとなる。

【0013】そして、このように結晶子の異なる2種のタルク材料の粉末をタルク成分として用いて調製されたコーゼライト原料バッチからは、従来と同様な成形操作に従って、所定のハニカム構造体が押出成形され、そしてそれを焼成することによって、目的とするコーゼライト質のハニカム構造体が製造されるのである。例えば、よく知られているように、コーゼライト原料バッチは、必要な助剤を加えて、プラスチック状に変形可能なバッチとなされ、その可塑化されたバッチを、押出プレス成形手法の如き成形手法に従って、ハニカム形状に成形した後、乾燥し、次いでその乾燥物を1100℃の温度までは250℃/時間を越えない昇温速度で、更に1100℃以上の温度では30℃/時間~300℃/時間の昇温速度で、そして焼成保持温度は、1350℃~1440℃の温度範囲として、その間0.5~2.4時間程度保持して焼成することにより、目的とする制御された材料特性を有するコーゼライト質のハニカム構造体を製造することが出来るのである。

【0014】以下に、本発明を更に具体的に明らかにするために、本発明の幾つかの実施例を示すが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等制限的に解釈されるものでないことは、言うまでもないところである。本発明は、上記した具体的な説明並びに以下の実施例の他にも、各種の態様において実施され得るものであり、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて実施され得る種々なる態様のものが、何れも、本発明の範疇に属するものであると理解されるべきである。

【0015】なお、以下の実施例において採用された原料配合組成は、表1の通りであり、また、実施例で用いられるタルク結晶子の大きさの異なるタルク材料は、下記表2に示される如き化学組成、結晶子の大きさ、粉末の平均粒子径を有するものであった。なお、このタルク材料における平均粒子径は、セディグラフによる測定値であり、また結晶子の大きさは、タルクC、D、F、Gについては、原石中の結晶子が著しく大きいために、原石タルクの劈開面に垂直な方向の薄片の光学顕微鏡写真により、結晶の厚さを測定し、その値を用いている。従って、タルクC、D、F、Gにおける結晶子の大きさは、実際には表2の値よりも大きいものとして認識されるべきである。

【0016】

【表1】

調合原料種類	タルク	カオリン	仮焼カオリン	アルミナ
調合組成(重量%)	39.1	27.4	20.0	13.5

【0017】

【表2】

材料種類	生産地	粉砕物の平均粒子径(μm)	原石の結晶子の大きさ(μm)	化学組成(重量%)			
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
A	米国ミシシッピ州	14	8	61.29	0.72	31.25	0.13
B	米国ミシシッピ州	11	5	60.81	0.98	31.15	0.17
C	中国遼寧省	12	40	62.85	0.49	31.87	0.23
D	中国遼寧省	10	50	62.92	0.05	31.90	0.26
E	オーストラリア	12	8	62.71	0.51	30.31	0.29
F	中国遼寧省	14	60	62.53	0.32	31.04	0.22
G	中国遼寧省	11	45	60.35	0.14	32.62	0.48

【0018】実施例 1

先ず、前記表1に示される原料調合組成において、タルク成分として、表2に示される結晶子の大きさが異なるタルクA及びタルクCを用い、下記表3に示される割合において、カオリン、仮焼カオリン及びアルミナに配合せしめ、更に有機バインダーとして、メチルセルロース*

*をコーゼライト化原料組成物の100重量部あたり3重量部の割合にて添加して、コーゼライト原料バッチを調製した。なお、用いたカオリン、仮焼カオリン及びアルミナの化学分析値は、以下の表4の通りであった。

【0019】

【表3】

バッチNo.		1	2	3	4	5	6
配合比 (重量部)	タルクA	0	20	30	50	70	100
	タルクB	100	80	70	50	30	0

【0020】

【表4】

	化学組成(重量%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	lg-loss
カオリン	46.1	38.5	—	—	13.7
仮焼カオリン	52.8	44.6	—	—	—
アルミナ	—	99.6	—	—	—

【0021】そして、このようにして得られたコーゼライト原料バッチを用い、それから通常の押出成形手法に従って、直径が11.8mm、長さが102mm、リブ厚が150μm、1cm²あたりのセル数：約62個のハニカム構造体を押出成形せしめ、そしてそれを乾燥した後、1400℃×3時間の条件下で焼成を行なうことにより、結晶子の大きさの異なった2種のタルク(A、C)を用いて成る各種のコーゼライト質ハニカム構造体を得た。

【0022】次いで、その得られたハニカム構造体を試料として用い、それを、触媒担持を行なう方法の模擬として、30℃の温度の水浴中に2分間ディッピングした後、1cm²あたり1.4kgfの圧力の空気で、余分な水分を除去した後の吸水重量のハニカム構造体乾燥重量に対する重量百分率：〔(吸水後重量-乾燥重量) /

乾燥重量〕×100を吸水率として測定し、その結果を図1に示した。

【0023】また、図2には、それぞれの試料について、40℃から800℃までの熱膨張係数(CTE)について、ハニカム押出方向をA軸とし、また、かかる押出方向に垂直な方向をB軸として、50mmの長さにおいて測定した結果が示めされている。なお、図3には、かかる試料たるハニカム構造体におけるA軸及びB軸が示されている。

【0024】更に 図4には、それぞれの試料について、その耐熱衝撃性を評価した結果が示されている。そこにおいて、耐熱衝撃性は、各温度(700℃より25℃ずつステップアップ)で電気炉中に20分保持した後、室温に取り出した時、クラックが発生し、打音が濁音となった温度として評価をした。

【0025】以上の結果から明らかなように、図1より、結晶子が大きく異なる2種のタルクの比率を変更することによって、吸水率が大きく変化することが認められる。なお、ここで使用した2種のタルクの平均粒子径は略同一であり、そしてタルクの比率を変化させてはいるが、コーゼライト原料中に含まれるタルク平均粒子径の変化は殆どないものと考えられ、従って結晶子の大きさによって、吸水率が変化したものであると認められる。

【0026】また、図2では、結晶子の小さなタルクの比率を上げることににより、熱膨張係数のA軸は若干小さくなるが、これに反してB軸は小さくなり、熱膨張係数は、A-B軸差が小さくなる図4において、結晶子の小さなタルク比率を上げることににより、耐熱衝撃性が高くなることが示されている。これは、図2を用いて説明したように、熱膨張係数のA-B軸差が小さくなることによる熱応力の低下のためであると考えられる。

【0027】以上の結果より、結晶子の大きく異なる2種のタルクの比率を変更することによって、吸水率（気孔率）や耐熱衝撃性の如き特性が制御され得ることが明瞭に理解されるのである。

*

バッチNo		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
第一のタルク成分	70部	種類	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C
		結晶子	小	小	小	小	小	大	大	大	大	大	大
第二のタルク成分	30部	種類	B	C	D	E	F	G	A	B	D	E	F
		結晶子	小	大	大	小	大	大	小	小	大	小	大

【0030】次いで、かくして得られた各種のハニカム構造体について、実施例1と同様にして、その吸水率を測定し、その結果を、熱膨張係数及び耐熱衝撃性の評価

*【0028】実施例 2

前記表1に示される原料調合組成において、前記表2に示される結晶子の大きさが異なるタルク材料を、下記表5に示される組み合わせにおいて用い、タルク成分の100重量部に対してそれぞれ70重量部と30重量部の割合となるように配合・使用した。なお、その他の原料には、前記表4に示される化学分析値を有する原料を用いた。また、有機バインダーとして、メチルセルロースをコーゼライト化原料組成物の100重量部あたり3重量部の割合にて添加し、コーゼライト原料バッチを調製した。そして、この得られたコーゼライト原料バッチを用い、それより、通常の押出成形手法に従って、直径：118mm、長さ：102mm、リブ厚：150μm、1cm²あたりのセル数：約62個の、図3に示される如き構造のハニカム構造体を成形せしめ、更にそれを乾燥した後、1400℃×3時間の焼成を行なうことにより、各種のコーゼライト質ハニカム構造体を得た。

【0029】

【表5】

※結果と共に、下記表6に示した。

【0031】

【表6】

バッチNo	吸水率 (%)	熱膨張係数 (A軸)	熱膨張係数 (B軸)	耐熱衝撃性 (C)
1	16.0	0.63	0.72	958
2	16.9	0.60	0.80	942
3	17.0	0.62	0.79	942
4	16.2	0.64	0.71	967
5	17.1	0.59	0.70	933
6	16.9	0.91	1.05	767
7	20.5	0.60	0.86	900
8	20.7	0.58	0.86	908
9	21.8	0.60	0.93	842
10	20.4	0.58	0.87	900
11	21.6	0.59	0.90	833
12	21.8	0.96	1.11	742

【0032】かかる表6に示されるように、結晶子の大きなタルクのみの組み合わせ、及び結晶子の小さなタルクのみの組み合わせにおいては、略一定の吸水率を示す

が、結晶子の大きなタルクと小さなタルクとの組み合わせにおいては、吸水率が結晶子の大きなタルク同士の組み合わせ、及び結晶子の小さなタルク同士の組み合わせ

9

で得られる吸水率は異なるものとなっている。そして、それによって、タルク結晶子の大きさの異なる2種のタルクを組み合わせ、コーゼライト化原料組成物として使用することにより、吸水率の制御を行なうことが出来ることは明らかである。

【0033】また、熱膨張係数は、タルク結晶子の大きさが大きく異なる2種の組み合わせで、ある程度の制御は可能である。即ち、タルク結晶子の大きいものだけの組み合わせでは、熱膨張係数のA-B軸差が大きくなり、逆に、タルク結晶子の小さいものだけの組み合わせでは、熱膨張係数のA-B軸差が小さくなるのである。従って、タルク結晶子の大きいものと小さいものとの組み合わせによって、大きいもの同士の組み合わせと小さいもの同士の組み合わせにおいて示される、熱膨張係数のA-B軸差の範囲内において、タルク比率を変更することにより、そのような熱膨張係数を制御することが出来るのである。

【0034】また、熱応力の変化によって、タルク結晶子の大きなもの同士の組み合わせは耐熱衝撃性が低くなり、一方、タルク結晶子の小さなもの同士の組み合わせでは耐熱衝撃性が高くなる。但し、タルク中のCaO含有量が0.4重量%を超える原料を使用すると、熱膨張係数が著しく高くなり、耐熱衝撃性が低下するようになるところから、ハニカム構造体のコーゼライト化原料には適さないことが認められる。

【0035】そして、以上の結果より、CaO量が0.

10

4重量%を越えない結晶子の大きさが大きく異なる2種のタルク材料をコーゼライト化原料として使用し、それら2種のタルク比率を変更することによって、吸水率（気孔率）や耐熱衝撃性等の特性を効果的に制御し得ることは、明らかである。

【0036】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に従って、コーゼライト質のハニカム構造体を与えるコーゼライト原料バッチを構成する一つの原料成分たるタルクとして、結晶子の大きさが異なる2種のタルク材料を組み合わせ、原料バッチを調製することにより、吸水率（気孔率）や耐熱衝撃性等の特性が有利に制御され、以て所定の特性値を有するコーゼライト質ハニカム構造体を再現性良く、安定して得ることが出来、以てその品質を均一化ならしめ得たものであり、そこに本発明の大きな技術的意義が存するのである。

【図面の簡単な説明】

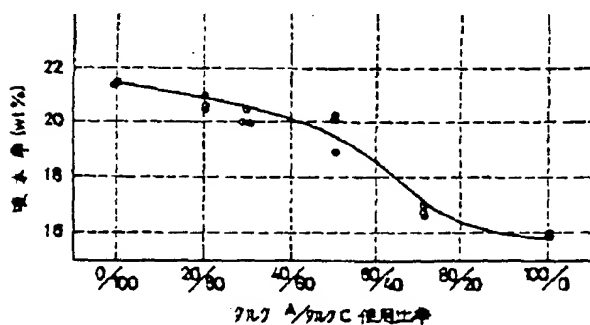
【図1】実施例1において求められたタルクA/タルクC使用比率と吸水率との関係を示すグラフである。

20 【図2】実施例1において求められたタルクA/タルクC使用比率と熱膨張係数との関係を示すグラフである。

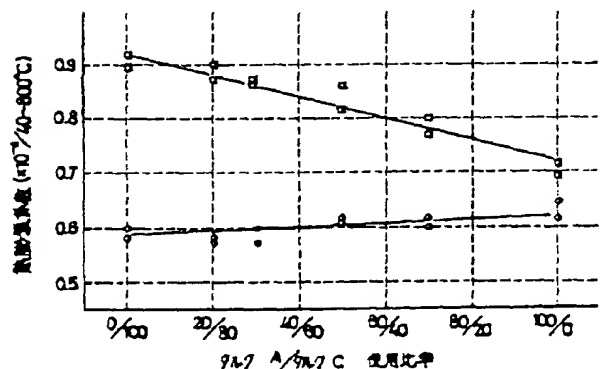
【図3】実施例1において製造されたハニカム構造体のA軸方向及びB軸方向を示す説明図である。

【図4】実施例1において求められたタルクA/タルクC使用比率と耐熱衝撃性との関係を示すグラフである。

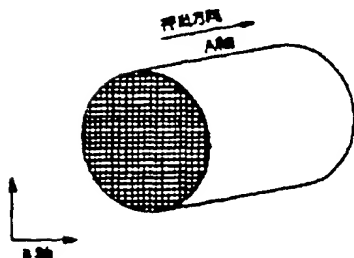
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

